

F2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-1399

(43) 公開日 平成11年(1999)1月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C30B 29/40	502	C30B 29/40
H01L 21/205		H01L 21/205
33/00		33/00

審査請求 有 請求項の数10 ○ L (全13頁)

(21) 出願番号	特願平9-335580	(71) 出願人	590001669 エルジー電子株式会社 大韓民国、ソウル特別市永登浦区汝矣島洞 20
(22) 出願日	平成9年(1997)12月5日	(72) 発明者	チャン・ヒ・ホン 大韓民国・ソウル・ヨンジョンポーク・ヨイ ドードン・30-2・サムプ アパートメン ト 7-163
(31) 優先権主張番号	61922/1996	(72) 発明者	ショーン・テ・キム 大韓民国・デジョンーシ・ショーク・ネー ドン・151・コオロン アパートメント 6-1307
(32) 優先日	1996年12月5日	(74) 代理人	弁理士 山川 政樹
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	73518/1996		
(32) 優先日	1996年12月27日		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	79263/1996		
(32) 優先日	1996年12月31日		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

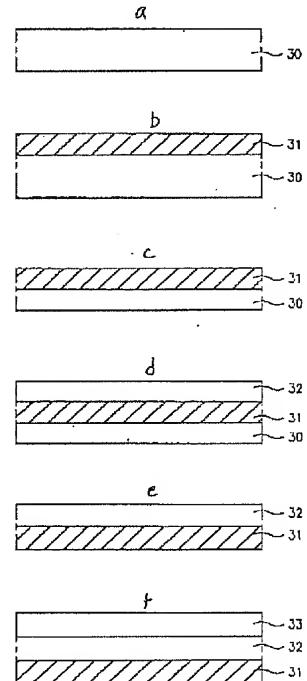
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化ガリウム半導体単結晶基板の製造方法並びにその基板を用いた窒化ガリウムダイオード

(57) 【要約】

【課題】 製造工程が短く、結晶欠陥の密度が小さく、光素子製造に充分なサイズを有する窒化ガリウム単結晶基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化物基板を前処理し、その酸化物基板上に窒化ガリウムを成長させて一定の厚さの1次の窒化ガリウム層を形成し、その1次のガリウム層の成長された酸化物基板を研磨して酸化物基板の一部を除去し、1次の窒化ガリウム層上に2次の窒化ガリウム層を成長させ、酸化物基板を再度研磨して除去し、その酸化物基板が完全に除去された1次及び2次の窒化ガリウム層上に再び所定の厚さの窒化ガリウム層を成長させて窒化ガリウム半導体バルク単結晶を成長させる。窒化ガリウム半導体単結晶を研磨して所定の厚さの鏡面処理の窒化ガリウム基板を作る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物基板を前処理する第1工程と、前処理された酸化物基板上に1次の窒化ガリウム層を成長させる第2工程と、
1次のガリウム層の成長された酸化物基板を研磨して基板の一部を除去する第3工程と、
1次の窒化ガリウム層上に再度窒化ガリウムを成長させて2次の窒化ガリウム層を形成する第4工程と、
酸化物基板を再度研磨して残っていた酸化物基板を除去する第5工程と、
酸化物基板が完全に除去されて残った1次及び2次の窒化ガリウム層上に3次の窒化ガリウム層を成長させて窒化ガリウム半導体バルク単結晶を形成する第6工程と、
窒化ガリウム半導体単結晶を研磨して鏡面処理された窒化ガリウム基板を作る第7工程と、を備えることを特徴とする窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

【請求項2】 前記2次及び3次の窒化ガリウム層はそれぞれ100～200μmであり、前記窒化ガリウム半導体バルク単結晶の厚さは300～500μmであり、前記鏡面処理された窒化ガリウム基板の厚さは約250～350μmであることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム半導体単結晶基板の製造方法。

【請求項3】 窒化ガリウムを成長させるためにガスを反応させる反応炉と、ガスの流量を調節して供給するガス供給部と、反応炉内の処理されたガスを排気する排気ガス処理部とを有するH V P E 装置を用いて窒化ガリウム単結晶基板を製造する方法において、
酸化物基板を反応炉内で前処理する第1工程と、
前処理された酸化物基板上に窒化ガリウムを成長させて1次の窒化ガリウム層を形成する第2工程と、
基板と1次の窒化ガリウム層を冷却させて、基板と1次の窒化ガリウム層とを分離させる第3工程と、
分離された窒化ガリウム層を基板として窒化ガリウムを高速で成長させて2次の窒化ガリウム層を形成することにより所定の厚さのバルク単結晶を形成する第4工程と、
窒化ガリウムバルク単結晶を研磨して鏡面処理の窒化ガリウム単結晶基板を作る第5工程と、を備えることを特徴とする窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

【請求項4】 前記1次の窒化ガリウム層は、前記反応炉内で1030℃の温度且つ60分程度で40～80μmの厚さに成長され形成されることを特徴とする請求項3に記載の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

【請求項5】 前記第4工程における第2窒化ガリウム層の成長は、前記反応炉内で1030℃で約3～5時間の間約100μm/hの成長速度で、そして約1～2時間の間20μm/h以下成長速度で行われることを特徴とする請求項3に記載の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

【請求項6】 第4工程と第5工程間に窒化ガリウム

バルク単結晶のエッジ部分を切断する工程をさらに備えることを特徴とする請求項3に記載の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

【請求項7】 第5工程における前記窒化ガリウムバルク単結晶の研磨は、前記窒化ガリウム単結晶の一部の1次の窒化ガリウム層が完全に除去されるように研磨した後、残りの窒化ガリウム層の前面及び後面を研磨して鏡面処理することを特徴とする請求項3に記載の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

10 【請求項8】 第4工程は、前記反応炉内にZn、Cd、又はMgのp型ソースを装入し、塩酸ガス及び窒素ガスの混合物を用いて800～900℃で反応させてp型又は非伝導性の窒化ガリウム層を成長させることを特徴とする請求項3に記載の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法。

【請求項9】 ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで成長させたn'型GaN基板上に形成させた、それぞれシリコンドープされたn型GaN層、n型In_xGaN_{1-x}N層(0≤x<1)、n型Al_xGaN_{1-x}N層、及びn型GaN層と、

20 最後のn型GaN層上にIn_{0.2}GaN_{0.8}Nのウェル層、In_{0.05}GaN_{0.95}Nのバリヤ層が交互に多数回積層された多重量子井戸型の活性層と、
活性層上に順次成長して積層されたそれぞれMgドープされたp型Al_xGaN_{1-x}N層、p型GaN層、p型Al_xGaN_{1-x}N(0≤x≤1)層、及びp型GaN層と、
基板の下部及び最後のp型GaN層の上部にそれぞれ形成されるn型オーム接触電極及びp型オーム接触電極と、を備えることを特徴とする青色レーザダイオード。

30 【請求項10】 ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで成長した後、シリコンドープして得たn'型窒化ガリウム基板と、
n'型窒化ガリウム基板上にシリコンドープのGaN、Al_xN(0≤x≤1)を成長させて形成したn型クラッド層と、
n型クラッド層上にIn_xGaN_{1-x}N(0≤x≤1)を成長させて形成したp型クラッド層と、
基板の下部及びp型クラッド層の上部にそれぞれ形成したn型及びp型電極と、を備えることを特徴とする窒化ガリウム発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化ガリウム単結晶基板の製造方法に関し、特に窒化ガリウムのホモエピタキシによって窒化ガリウム系材料を高速で成長させることができ、かつ、結晶欠陥が殆どない高品質であり、光素子製造時の薄膜成長に必要なサイズである窒化ガリウム半導体のバルク単結晶基板を製造する窒化ガリウム単結晶基板の製造方法並びにその単結晶基板を用いた窒化ガリウムダイオードに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の青色光素子の制作に用いられる窒化ガリウム系成長は、サファイア (Al_2O_3) 基板で一番多く使用されている。しかし、窒化ガリウム (GaN) とサファイア基板との間の大きな格子不整合 (13.8%) 及び熱膨張係数差 (25.5%) に因り良質の薄膜成長が難しい。さらに、日本特許平4-170390に開示しているような緩衝層を使用しても発生される薄膜成長層の内部の結晶欠陥の密度は $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ になる。この程度の結晶欠陥の密度は発光素子 (LED) を作るには大きな問題にはならない。しかし、レーザダイオードの実用化のためにはこの結晶欠陥を大幅に低減させなければならない。このため、格子不整合がサファイア基板よりも小さいシリコンカーバイド (SiC)、スピネル等を基板として使用する等、格子不整合の減少のため多くの努力を注いだが、格子不整合に起因する薄膜成長層の内部の結晶欠陥の密度を大幅に低減させることは不可能であった。

【0003】又、サファイア基板使用時には、窒化ガリウムの劈開方向とサファイアの劈開方向とが互に異なるからレーザ共振器の制作において一般的な方法である劈開法 (cleaving method) の適用が難しく、絶縁体のサファイア基板の背面に電極を形成することが不可能であるから電極構造の形成工程の複雑さに起因して発光素子制作において大きな制約条件となる。

【0004】かかる問題点を解決するためには窒化ガリウム基板を使用すべきであるが、窒化ガリウムの融点が 2400°C 以上であり、窒素 (N_2) の平衡蒸気圧が 1100°C で 100 気圧、 1500°C で 10000 気圧程度と非常に高いため、既存の結晶成長方法では常圧の温度平衡状態で大型バルク窒化ガリウム単結晶を得られなかつた。

【0005】最近、I. Gzegory 等の「J. Phys. Chem. Solids, 56, 636 (1995)」における論文で $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ 、 $8 \sim 17 \text{ kbar}$ の高温高圧状態での溶液成長法 (solution method) が試みられて結晶欠陥の密度のはば $100/\text{cm}^2$ である良好な数mmのサイズの薄板状単結晶が得られたが、まだ基板として用いるには物足りなかつた。そして、Detchprhom 等の「J. Crystal Growth, 123, 384 (1993)」に掲載されている、サファイア基板上に窒化ガリウムとの格子不整合が比較的に小さい (約 2.2%) ZnO 層を緩衝層として使用して、その上にハロゲン気相エピタキシ (HYPE) で窒化ガリウムを厚く成長させ、ZnO 層を除去する方法によりサファイア基板とバルク窒化ガリウム単結晶層とを分離して基板として使用しようとする試みもあつたが、ZnO 層の化学的なエッティング不安定に因り、良質の一定の面積の基板を得るには未だ限界があつた。

【0006】尚、T. Okada 等は「J. J. Applied Physics, 35 (5), 1637, 1966」に掲載されている論文で、窒化ガリウムパウダーを作った後、窒素とアンモニアガス雰囲気で昇華させて窒化ガリウム基板を作る昇華法 (sublimation) を試みたが、満足な結果は得られなかつた。そして、最近、サファイア基板を除去せず、2インチのサファイア基板上に約 $50 \mu\text{m}$ の厚さの窒化ガリウムを成長させることでホモエピタキシを遂げようとする試みが、R. J. Molnar 等の「MRS Symp. Proc. Vol. 423, 221, 1966」の論文に報告されたことがあるが、この種の試みもやはりヘテロエピタキシの形態から外れなかつたので、窒化ガリウム膜の結晶欠陥の密度を減少させるには限界があつた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光素子製造時に、薄膜成長に必要な所定の面積を有する良質のバルク窒化ガリウム系単結晶基板をホモエピタキシを用いて製造するための方法を提供することである。本発明の他の目的は、製造工程の時間の短い窒化ガリウム単結晶基板の製造方法を提供することである。本発明のさらに他の目的は、結晶欠陥の密度が小さく、しかも再現性に優れた窒化ガリウム単結晶基板の製造方法を提供することである。

【0008】本発明のさらに他の目的は、結晶欠陥密度が小さく、再現性に優れた窒化ガリウム多結晶基板の製造方法を提供することである。本発明のさらに他の目的は、ハロゲン気相エピタキシ (HYPE) 法で成長された n' 型 GaN 基板を使用することで、格子不整合及び温度膨張係数の差に起因する結晶欠陥が排除された青色レーザダイオード及びその製造方法を提供することである。本発明のさらに他の目的は、基板と前記基板上に形成する発光素子との格子不整合及び温度膨張係数の差に因る結晶欠陥を除去するための窒化ガリウム発光ダイオード及びその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための窒化ガリウム半導体単結晶基板の製造方法は、酸化物基板を前処理する第1工程と、その前処理された酸化物基板上に窒化ガリウムを成長させて一定の厚さの1次の窒化ガリウム層を形成する第2工程と、1次の窒化ガリウム層が成長した酸化物基板を研磨して酸化物基板の一部を除去する第3工程と、1次の窒化ガリウム層上に再度窒化ガリウム層を成長させて一定の厚さの2次の窒化ガリウム層を形成する第4工程と、酸化物基板を再度研磨して酸化物基板の残りを除去する第5工程と、酸化物基板が完全に除去された1次及び2次の窒化ガリウム層上に再び所定の厚さの窒化ガリウム層を成長させて窒化ガリウム半導体バルク単結晶を成長させる第6工程と、窒化ガリウム半導体単結晶を研磨して所定の厚さの

鏡面処理の窒化ガリウム基板を作る第7工程とを備えることを特徴とする。

【0010】本発明の他の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法は、酸化物基板を前処理する第1工程と、その前処理された酸化物基板上に窒化ガリウムを成長させて1次の窒化ガリウム層を形成する第2工程と、基板と1次の窒化ガリウム層を分離させて基板と1次の窒化ガリウム層とを分離させる第3工程と、分離された1次の窒化ガリウム層上に窒化ガリウムを再度高速で成長させて2次の窒化ガリウム層を形成させることにより所定の厚さのバルク単結晶を形成する第4工程と、バルク単結晶の前面と後面を研磨して鏡面処理された窒化ガリウム単結晶基板を作る第5工程とを備えることを特徴とする。

【0011】本発明の窒化ガリウム発光ダイオードは、ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで成長した後、シリコンをドープして得たn'型窒化ガリウム基板と、そのn'型窒化ガリウム基板上にシリコンをドープしたGa_xAl_{1-x}N ($0 \leq x \leq 1$) を成長させて形成したn型クラッド層と、n型クラッド層上にIn_xGa_{1-x}N ($0 \leq x \leq 1$) を成長させて形成したp型クラッド層と、基板の下部及びp型クラッド層の上部にそれぞれ形成したn型及びp型電極と、を備えることを特徴とする。

【0012】本発明の青色レーザダイオードは、ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで成長させたn'型GaN基板上にそれぞれシリコンがドープされて形成されたn型GaN層、n型In_xGa_{1-x}N層 ($0 \leq x < 1$) 、n型Al_xGa_{1-x}N層、及びn型GaN層と、その最後のn型GaN層上にIn_xGa_{1-x}Nのウェル層、In_xGa_{1-x}Nのバリア層が交互に多数回積層された多重量子井戸型の活性層と、活性層上に順次成長して積層されたそれぞれMgドープされたp型Al_xGa_{1-x}N層、p型GaN層、p型Al_xGa_{1-x}N ($0 \leq x \leq 1$) 層、及びp型GaN層と、基板の下部及び最後のp型GaN層の上部にそれぞれ形成されるn型オーム接触電極及びp型オーム接触電極と、を備えることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を添付図面に基づき詳細に説明する。図1は本実施形態の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法を実施するためのHVPE装置を概略的に示す図であり、ガスを反応させて半導体化合物を成長させるための反応炉10と、反応炉10へ各ガスの流量を調節して供給するためのガス供給部11と、反応炉10内のガスを排気させるための排気ガス処理部12により構成されている。

【0014】反応炉10は、図2に示すように、内径がほぼ80mmである石英反応管14に水平状に3段に並んだ電気炉13、13'、13''を有する。石英反応管14内には、850°Cに維持される部分にGaを受容す

るための石英ポート15が、且つ1000~1150°Cに維持される高温領域には窒化ガリウムが成長するよう¹⁰にAl₂O₃或いはMgAl₂O₄等の酸化物基板を配置させるサセプタ16が設けられている。NH₃、N₂、HCl+N₂ガスが各々300cc/min、3000cc/min、30cc/min+300cc/minの流量に応じるようにそれぞれ図1に示すボール弁17及びマスフローコントローラ18を通って調節されて石英反応管14へ供給され、石英反応管へ送り込まれた処理ガスは、図1の圧力計19、真空計20、及び真空ポンプ21を経て外部へ排気される。

【0015】<第1の実施の形態>かかるHVPE装置を用いて本発明の第1実施形態のGaN基板の製造方法を説明する。まず、基板として300~350μmの厚さの酸化物基板30(例えは、スピネル(MgAl₂O₄))(図3a参照)を石英反応管14内のサセプタ16に載置し、石英ポート15にはGaを入れ、電気炉13を調節して反応管内の高温領域の温度を1130°Cとし、塩酸ガスとアンモニアガスでそれぞれ3~20分間酸化物基板30の表面の前処理を行う。このとき、表面処理時間が上記時間よりも長くなると、成長した窒化ガリウムの表面に階段状又は螺旋状の欠陥が多量に発生する一方、表面処理時間が上記時間より短くなると、充分な前処理効果を期待することができない。

【0016】次いで、酸化物基板上に1030°Cで2時間程度で50~100μmの1次の窒化ガリウム31を成長させる(図3b参照)。このとき、100μm以上の厚さに成長させると、クラックが生じる。この後、300~350μmの酸化物基板30の裏面が一部除去されるように炭化シリコン(SiC)或いはダイヤモンド研磨紙で研磨して酸化物基板の厚さが100~150μmとなるようにした後、基板を洗浄し、600~900°Cでアンモニア或いはN₂雰囲気で急速熱処理を行う(図3c参照)。

【0017】次いで、1次の窒化ガリウム上に2次の窒化ガリウムを1030°Cで2時間の間成長させて100~200μmの厚さの2次の窒化ガリウム層32を形成する(図3d参照)。その後、残っていた酸化物基板を炭化シリコン或いはダイヤモンド研磨紙で研磨して完全に除去し、次いで1次及び2次の窒化ガリウム層が積層されたものを洗浄した後、600~900°Cでアンモニア或いは窒素雰囲気で急速熱処理を行う(図3e参照)。その後、2次の窒化ガリウム上に3次の窒化ガリウム33を1030°Cで2時間程度成長させて100~200μmの厚さに成長するようにする(図3f参照)。

【0018】次いで、このようにして成長された約300~500μmの厚さの窒化ガリウム半導体バルク単結晶である窒化ガリウムの積層体(窒化ガリウム基板)を、粒子直径の3μm以下のダイヤモンド粉末と粒子直

径の 0.05 μm 以下のサファイア (Al_2O_3) 粉末を順次用いて自動研磨機で鏡面処理することにより、基板の厚さを 250 ~ 350 μm 程度とした窒化ガリウム基板を得る。得られる基板の大きさ 1 cm² 程度である。

【0019】上記のように最終的に窒化ガリウム基板を鏡面処理する理由を以下に示す。制作された窒化ガリウム基板の下方、つまり酸化物基板上から成長されて形成された窒化ガリウムは、結晶成長初期段階で酸化物基板と窒化ガリウムとの間の界面で生じるクラックがある。さらに、ヘテロエピタキシによる結晶成長初期段階では基板の面方位に対して結晶方位の差を有する 3 次元核が形成され、この種の核が成長して隣接の核と合わさる過程を繰り返す合体過程により結晶成長が進行される。この結晶成長過程で互いに異なる方位を有するアイランド (island) の合体の結果として結晶粒界が形成される。この場合に、結晶粒界で囲まれている結晶領域つまり結晶方位が互いに異なる結晶粒界を含むモザイク構造の結晶が成長され、これに起因して X 線回折線の半値幅が大きく現れる結合を発生するようになる。このため、このような欠陥が含まれている窒化ガリウム基板の下方部等を充分に除去するために鏡面処理を施す必要がある。このようにして、ホモエピタキシにより結晶欠陥のないサイズのはば $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の n 型窒化ガリウム半導体基板を得ることができる。

【0020】<第 2 の実施の形態> 第 1 実施形態では約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の n 型伝導性基板しか得られない。第 2 実施形態は所望の濃度の n 型窒化ガリウム単結晶基板を得るためのものである。すなわち、H V P E 装置の反応炉 1 0 にシリコン基板或いはシリコンパウダーを挿入し、塩酸ガス或いは塩酸ガスと窒素ガスの混合物を使用して 800 ~ 900 °C で反応させることによりシリコン不純物ソースを作る。このシリコン不純物ソースで第 1 実施形態で最終的に得られた 250 ~ 350 μm の厚さの鏡面処理を施した窒化ガリウム基板を H V P E 装置の反応炉 1 0 で反応させて $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の高品質の n 型窒化ガリウム基板を得る。

【0021】<第 3 の実施の形態> 第 3 実施形態は、高品質の p 型或いは非伝導性の窒化ガリウム単結晶基板を得るためのものである。H V P E 装置の反応炉に Zn、Cd、Mg パウダーを挿入し、塩酸ガス或いは塩酸ガスと窒素ガスの混合物を使用して 800 ~ 900 °C で反応させることにより、Zn 等の不純物ソースを作る。この Zn 等の不純物ソースで前記第 1 実施形態で最終的に得られた 380 μm の厚さの鏡面処理を施した窒化ガリウム基板を H V P E 装置の反応管 1 4 内で反応させて所定の濃度の p 型或いは非伝導性窒化ガリウム基板を得る。

【0022】<第 4 の実施の形態> 上述した第 1 ~ 3 実施形態で充分なサイズ並びに結晶欠陥の密度を有する窒化ガリウム単結晶基板が製造することができるが、窒化ガリウム膜の成長と酸化物除去工程とを 2 ~ 3 回繰り返

し行わなければならない。このため、工程時間が長く且つ再現性の確保が難しい。この実施形態は、工程時間がより短く且つ再現性に優れた製造方法を例示するもので、上述した H V P E 装置を用いて本発明の第 4 実施形態の窒化ガリウム単結晶基板の製造方法を図 4 a ~ 図 4 e を参照して以下に説明する。まず、基板として図 4 a に示す四角状の (0001) サファイア基板 4 0 を上述の石英反応管 1 4 内のサセプタ 1 6 に位置させる。このとき、サファイア基板はサセプタ 1 6 の上面から 350 ~ 500 μm 程度の空間を有するようとする。石英ポート 1 5 にガリウム (Ga) を入れ、電気炉 1 3 を調節して石英反応管 1 4 内の高温領域の温度を 1130 °C とし、塩酸ガスとアンモニアガスでほぼ 3 ~ 20 分間酸化物基板 4 0 の表面の前処理を行う。この表面処理時間が上記時間よりも長くなると、成長した窒化ガリウム表面に階段状或いは螺旋状の欠陥が多量に発生し、表面処理時間がその時間よりも短くなると、充分な前処理効果を期待することができなくなる。さらに、本実施形態では (0001) サファイア基板 4 0 を使用しているが、代わりに SiO₂ を使用してもよい。

【0023】次いで、図 4 b に示すように、酸化物基板上に 1030 °C の温度で 60 分間 40 ~ 80 μm の厚さに 1 次の窒化ガリウム 4 1 を成長させる。この 1 次の窒化ガリウム成長層 4 1 の厚さはサファイア基板 4 0 の厚さに応じて変化させなければならない。その理由は、用いられる基板の厚さが増加すると、クラックを発生させる限界厚さも増加し、又、冷却時のサファイア基板の分離に大きく影響を及ぼすので最適化する必要があるからである。例えば、サファイア基板 4 0 の厚さが 350 μm 以上と厚い場合には、窒化ガリウム層 4 1 の厚さも限界厚さの約 80 μm 以上まで成長させるべきである。しかし、このとき、窒化ガリウムの方に応力が伝播され、サファイア基板 4 0 だけでなく窒化ガリウム層 4 1 までも応力の緩和が深化して窒化ガリウム層 4 1 のクラックの発生が生じるため、工程の調節が難しくなる。サファイア基板 4 0 の厚さが 150 ~ 200 μm で、窒化ガリウム層 4 1 の厚さが 40 ~ 50 μm 程度となるのが好ましい。

【0024】周知のように、窒化ガリウムの a 軸の格子定数は 3.189 Å であり、(0001) サファイアの a 軸の格子定数は 4.758 Å であり、窒化ガリウムの熱膨張係数は $5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、サファイア基板 4 0 の熱膨張係数は $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。従って、(0001) サファイア基板を使用するに際して格子不整合を考察してみると、成長が起こる窒化ガリウム層にはサファイア基板 4 0 と一致しようとする圧縮応力が作用し、サファイア基板に対しては窒化ガリウムの格子と一致しようとする引張応力が作用することになる。これにより、応力の結果として、境界面の近傍からサファイア基板の方へマイクロクラックが発生するよう

になる。

【0025】窒化ガリウムの成長を終えた後、冷却時には、基板と窒化ガリウムとの間の熱膨張係数の差に起因して生じる熱応力によって上述したクラックが拡張する。この冷却時の現象を用いて、基板と窒化ガリウム膜とを容易に分離することが可能である。この実施形態ではサファイア基板40から1次の窒化ガリウム層41を冷却を用いて分離する。すなわち、上記条件で成長した窒化ガリウム膜を、1030°Cの成長温度から200°Cまでに冷却させる。このときの冷却速度の調節は適切になされなければならない。一般に、HVPE法において最適な冷却速度は3°C/minであるが、本実施形態の製造方法ではサファイア基板のクラックを容易に誘導するため冷却速度を10°C/minとするのが好ましい。クラックによって砕けたサファイア基板は、サセプタの上面に載る。冷却速度を増加させるには窒素ガスの流れ速度を41/minに増加させればよい。こうすると、サファイア基板41の温度冷却時の熱応力の作用により基板が分離させられる。

【0026】サファイア基板40と窒化ガリウム層41との間の中間膜の近傍にマイクロクラックが存するが、窒化ガリウム層41の厚さが増加するにつれて著しく減少することが見られる。サファイア基板40は、四角形状としたほうが円盤形状よりもクラックによる基板の分離がはるかに容易である。第1窒化ガリウム層41がサファイア基板40から分離されたのち、第1窒化ガリウム層41を基板として使用して図4dに示すように2次の窒化ガリウム層42を成長させる。このとき、基板の温度が200°Cから1030°Cへ増加するように窒素キャリヤガスの流れ速度を21/minとなるようにする。こうして成長速度をほぼ100~200μm/hに増加させ、約3~5時間の間2次の窒化ガリウム層42を成長させる。成長後半部で1~2時間の間成長速度を約20μm/h以下に低くしてやると表面の平坦度が増加するので好ましい。この間に成長されたバルク形態の窒化ガリウム層の厚さは約300~600μmとなる。この後、電気炉の電源供給とHC1ガス供給を中断し、冷却速度を3°C/minとして温度が500°Cに下がるまでNH₃の供給を続ける。そして、N₂の供給は工程が完全に中断されるまで続く。

【0027】このように、2次の窒化ガリウム層の成長は、分離によってサファイア基板40が完全に除去された第1窒化ガリウム層41を基板として使用でき、従来のサファイア基板の使用によるヘテロエピタキシを避けることができる。したがって、2次の窒化ガリウム層42の質は、従来の異種基板の使用による応力が除去されて結晶欠陥の密度が著しく減少する。このように成長されたバルク形態の窒化ガリウム基板のエッジ部分つまり約2mm程度の範囲では側面成長に起因して窒化ガリウム層41とサファイア基板40との完全な分離が行われ

ない場合が発生することがまれにあるため、エッジ部分を切断する切断工程が必要となる。その際、基板のエッジは約2mmの内側で切断され、これにより1cm²の広さの基板が得られる。そして、サファイア基板40と接する窒化ガリウムの裏面には工程の初期に生じたマイクロクラックが一部存するので、このようなマイクロクラック発生部分を除去するため、第1窒化ガリウム層41を研磨処理して完全に除去した後、2次の窒化ガリウム層42のみからなる窒化ガリウム半導体の結晶の表面と裏面を鏡面処理する。表面を処理することはその面の平坦度を高めるためのものである。そして、鏡面処理は3μm以下のダイヤモンド粉末を使用して自動研磨機で進行する。

【0028】上記のようにして制作された窒化ガリウム基板の結晶の特性を調べるために、表面及び裏面でDXRD(double crystal X-ray diffraction)を測定した。図5は従来の方法で成長させた窒化ガリウム(GaN)基板の場合であり、図6は本発明の方法で成長させたバルク窒化ガリウム(GaN)の場合の結果である。従来の方式(図5)の場合には(0002)ピーク回折角の位置の差(1)が表面と裏面とで1.35°であると測定された。応力の無い場合の窒化ガリウム回折角が17.3°であるのに比べて、回折角が減少した表面には引張応力が加えられているのが分かる。また、裏面は圧縮応力によって回折角が増加した。このときのX線の半値幅(FWHM; Full Width at Half Maximum)は一般的に約0.55程度である。

【0029】一方、本実施形態の方法で成長させた窒化ガリウム(GaN)基板(図6)の場合も、図5と同様に、表面に引張応力が加えられており、裏面には圧縮応力を受けていることが測定された。しかし、回折角の位置差(1)は図5の1.35°に比べて0.23°として著しく向上していることが分かり、又は、半値幅は約0.33程度として従来の技術よりも結晶性が大幅に向上されることが分かった。

【0030】<第5の実施の形態>上記の第4実施形態では一定のサイズの窒化ガリウム半導体基板を得ることができる。この製造方法によって得られる基板は、n型の伝導性を有し、0.5~2×10¹⁸/cm⁻³のキャリヤ濃度を得ることはできるが、所望のキャリヤ濃度を得ることは難しくなる。第5実施形態は、2次の窒化ガリウム成長過程でシリコン不純物を使用して高品質のn型窒化ガリウム基板を得る製造方法である。すなわち、2次の窒化ガリウム成長過程において上述のHVPE装置の反応炉14内にシリコン或いはシリコンパウダーを挿入し、塩酸ガス及び窒素ガスの混合物を用いて800~900°Cで反応させる。これを除けば、第1実施形態と同様の過程で行われるので、これに対する説明は省略する。その際、不純物濃度の調節は10¹⁸~10²⁰cm⁻³の範囲内で行われる。

【0031】<第6の実施形態>第6実施形態は、高品質のp型或いは非伝導性基板を製造するためのものであり、上述したHVE装置の反応炉14内にZn、Cd、又はMgのp型ソースを用いることを除けば第5実施形態と同様の過程で行われるため、これに対する説明は省略する。但し、この実施形態においては後続処理工程として熱処理工程が追加される。この工程は、窒素或いはアルゴン雰囲気下で熱処理時間を10~20分、処理温度を650~800°Cとする。こうする理由は、一般的にp型不純物は高比抵抗が現れるためである。このような高比抵抗のp型半導体を低比抵抗のp型半導体へ転換させるため水素との結合を解除しなければならないが、このためには650~800°Cの温度で窒素或いはアルゴン雰囲気下での熱処理が必要だからである。この際、高温での窒化ガリウム層における窒素成分の分解を防止するためには窒素雰囲気下で行われることが好ましい。この際、p型基板の場合は不純物の濃度が約 10^{17} ~ 10^{18} cm⁻³の範囲内で行われる。

【0032】以上のように、第1実施形態~第6実施形態による本発明の窒化ガリウム半導体のバルク単結晶基板は、従来よりも低い温度及び圧力下で結晶欠陥のない1cm²以上のサイズに製造することができる。又、サファイア基板とその上に成長されて形成された窒化ガリウム層との格子不整合及び熱膨張係数の差に起因するクラックを冷却法を用いて広がるようにすることによりサファイア基板と窒化ガリウム層とを自然に分離させることができる。この分離された窒化ガリウム層を基板とし、その上にホモエピタキシ法で窒化ガリウムを早い速度で成長させて窒化ガリウムバルク状の単結晶基板を得る場合には、製造工程が簡易で、製造工程時間が短く、再現性が良好で、しかも結晶欠陥が遙かに減少した高品質の窒化ガリウム単結晶基板が得られるため、これを用いた光素子の長寿命と信頼性を確保することができる。

【0033】<第7実施形態>第7実施形態は、上述の実施形態から得られた窒化ガリウム基板を用いて作られた青色レーザダイオードの構造に関するものである。青色レーザダイオードは、図7に示すように、ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで成長させた後、所定の濃度のシリコンをドープして得られた300~350μmの厚さのn⁺窒化ガリウム基板50と、その上に形成されたシリコンドープの約3μmの厚さのn型GaN層51と、その上に緩衝層として形成されたシリコンドープの1000Åの厚さのIn_{0.05}Ga_{0.95}N層52と、その上にn型クラッド層として形成されたシリコンドープの4000Åの厚さのn型Al_{0.05}Ga_{0.95}N層53と、その上に光ガイド層として形成されたシリコンドープの70Åの厚さのn型GaN層54と、活性層として作用する50Åの厚さのバリヤ層のIn_{0.05}Ga_{0.95}N層と30Åの厚さのウェル層のIn_{0.02}Ga_{0.98}N層との積層構造の多重量子井戸層55と、そ

の上に形成された厚さ200Åのp型のMgドープのAl_{0.2}Ga_{0.8}N層56と、その上に形成された厚さ70ÅのMgドープのp型GaN層57と、その上に形成されたp型クラッド層である厚さ400ÅのMgドープのp型Al_{0.05}Ga_{0.95}N層58と、その上に形成された光ガイド層である厚さ4000ÅのMgドープのp型GaN層59と、そして前記基板n⁺型GaN50の下部と光ガイド層のp型GaN層59の上部にそれぞれ形成されたn型電極(図示せず)とp型電極61とから構成されている。

【0034】基板のn⁺型GaN層50上にそれぞれ形成されたn型GaN層51、p型GaN層59は、後述するように全部同種の有機金属CVD法により形成される。そして、多重量子井戸層55は、バリヤ層である厚さ50ÅのIn_{0.05}Ga_{0.95}N層とウェル層である厚さ30ÅのIn_{0.02}Ga_{0.98}N層との積層構造が3~5回反復される構造に形成されている。上記の構造のような本実施形態の青色レーザダイオードによれば、n⁺型GaN基板50上に積層させたn⁺型GaN層51は、従来のサファイア基板上に緩衝層を用いてヘテロエピタキシで成長させて形成したものより遙かに良好の薄膜成長をすることができるため、格子不整合及び温度膨張係数の差による根本的な問題点を解消することができる。

【0035】<第8実施形態>一方、上記の構造を有する青色レーザダイオードの製造方法を図7に基づき説明する。まず、ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで成長し、所定の濃度のシリコンにてドープ処理して得た300~350μmの厚さのn⁺型GaN基板50を用意する。このn⁺型GaN基板51上に有機金属CVD法を用いて1010°Cの温度下で約3μmの厚さのシリコンドープのn型GaN層51を形成する。この際、シリコンソースとしてSiH₄又はSi₂H₆を使用する。次いで、n型GaN51上に緩衝層を形成するべく、前段階と同方式により800°Cの温度下で厚さ1000Åのシリコンドープのn型In_{0.05}Ga_{0.95}N層52を成長させる。この後、n型クラッド層を形成するため、n型In_{0.05}Ga_{0.95}N層52上に前段階と同じ方式で1010°Cの温度で厚さ4000Åのシリコンドープのn型Al_{0.05}Ga_{0.95}N層53を成長させる。

次いで、光ガイド層を形成するため、前段階と同じ方式により前記n型Al_{0.05}Ga_{0.95}N層53上に1010°Cの温度で厚さ70Åのシリコンドープのn型GaN層54を成長させた後、780°Cの温度でバリヤ層の厚さ50ÅのIn_{0.05}Ga_{0.95}N層とウェル層の厚さ30ÅのIn_{0.02}Ga_{0.98}N層とを3~5回交互に成長させて活性層の機能を有するInGaN系の多重量子井戸層55を形成する。次いで、有機金属CVD法を用いて量子井戸層55上にそれぞれ1010°Cの温度で厚さ200ÅのMgドープのp型Al_{0.2}Ga_{0.8}N層56、厚さ70ÅのMgドープのp型GaN層57を順次に成長させ

る。次いで、クラッド層及び光ガイド層を形成するため、前の段階と同じ方法を用いてそれぞれ 1010°C の温度で厚さ 4000 \AA のMgドープのp型 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 層58、厚さ 4000 \AA のMgドープのp型GaN層59を順次に成長させて形成する。この際、p型GaN層59は、以後に形成されるp型オーム接触電極を良好に形成するためにドープ濃度が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上になるよう成長させる。

【0036】この後、前記基板50をラッピングして厚さがほぼ $100\mu\text{m}$ になるようにした後、n型オーム接触電極であるTi/AI/Ni/Au層60を30秒間 700°C の熱処理温度下でEビームで蒸着して、それぞれ厚さ $100\text{ \AA} \sim 300\text{ \AA}$ / 200 \AA / 500 \AA / 1000 \AA に形成し、p型GaN層59上にp型オーム接触電極であるCr/Ni/Au層61を30秒間 500°C の熱処理温度下でEビームで蒸着してそれぞれ厚さ 300 \AA / 500 \AA / 2000 \AA に形成する。上記のようにn、p電極の形成が終わった後、a面(1120)方向に劈開してチップを制作する。

【0037】上記の工程で形成されたシリコンドープのn型 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 層52はn型クラッド層のn型 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 層53のクラックを防止するためのものであり、n型 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 層53及びp型 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 層58は量子井戸層55で形成された活性層からの光を拘束するためのものであり、そしてn型GaN層54及びp型GaN層59は光をガイドするためのものであり、p型 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 層56は量子井戸層55に注入される電子の拘束力を高め、且つ成長時にInGaN系量子井戸層55の界面を保護してやるためのものである。

【0038】上記の実施形態によれば、従来のサファイア又はスピネル基板を使用せずに、ハロゲン気相エピタキシ法で成長させて形成されたn'型GaN基板を使用するため、格子不整合及び温度膨張係数の差による結晶欠陥を排除することができ、n'型GaN基板上有機金属CVD法でレーザダイオード構造を有する高品位のGaN系化合物半導体の薄膜を成長させることができる。

【0039】<第9実施形態>第9実施形態は、上述した窒化ガリウム基板を用いて作られた窒化ガリウム発光ダイオードであり、図8は第9実施形態の窒化ガリウム発光ダイオードの模式的な断面図である。第9実施形態の窒化ガリウム発光ダイオードは、ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで成長させた後、シリコンドープして得た $5 \sim 10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の不純物濃度のn'型GaN基板70と、その上にシリコンドープの $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) を $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さに成長させて形成したn型クラッド層71と、その71上に $300 \sim 500\text{ \AA}$ の厚さに $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) を成長させて形成した活性層72と、その上に 500 \AA の厚さにMgドープの $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq$

1) を成長させて形成したp型クラッド層73と、基板70の裏面及びp型クラッド層73の表面にそれぞれ堆積形成されたn型電極74及びp型電極75とから構成されている。

【0040】活性層の各組成は、紫外線発光素子の場合には $x = 0.01 \sim 0.03$ 程度とし、青色発光素子の場合には $x = 0.22 \sim 0.25$ 程度とし、純粋緑色発光素子の場合には $x = 0.43 \sim 0.5$ 程度とする。そして、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の活性層72は、 $\text{In}_{0.43-0.5}\text{Al}_{0.57-0.5}\text{N}$ (又は $\text{In}_{0.22-0.25}\text{Al}_{0.78-0.75}\text{N}$) のウェル層上に $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ の障壁層を形成し、これを数回(3~5回)交互に形成させる量子井戸構造に形成すると、一層発光効率を高めることができる。

【0041】<第10実施形態>第10実施形態は第9実施形態の窒化ガリウム発光ダイオードに対する製造方法の実施形態である。まず、図8に示すように、ハロゲン気相エピタキシ法を用いたホモエピタキシで $300 \sim 350\mu\text{m}$ の厚さに成長させた後、不純物濃度が $5 \sim 10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるようにシリコンをドープした窒化ガリウム(GaN)基板70を用意する。このとき、シリコンソースはSiH₄又はSi₂H₆を使用する。次いで、有機金属CVD法を用いてNH₃雰囲気で $950 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ の温度で $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さのシリコンドープのGaN ($0 < x \leq 1$) 層を成長させてn型クラッド層71を形成する。再び、その上に $720 \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度で $300 \sim 500\text{ \AA}$ の厚さの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) を成長させて活性層72を形成する。その際、In及びGaNの組成比は発光素子の波長に応じて調節する。例えば、紫外線発光素子は $x = 0.01 \sim 0.03$ 程度とし、青色発光素子は $x = 0.22 \sim 0.25$ 程度とし、純粋緑色発光素子は $x = 0.43 \sim 0.5$ 程度とする。又、発光効率を高めるために前記 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の活性層72は、 $\text{In}_{0.22-0.25}\text{Al}_{0.78-0.75}\text{N}$ (又は $\text{In}_{0.43-0.5}\text{Al}_{0.57-0.5}\text{N}$) のウェル層上に $\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{N}$ の障壁層を数回交互に形成した量子井戸構造に形成する。

【0042】前記活性層72の形成後に、再び $1000 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ の温度でMgのドープされたp型クラッド層73を 5000 \AA の厚さに形成する。次いで、n'型GaN基板70の裏面をボロンカーバイド又はダイヤモンドパウダーを用いてウェハの厚さが $100 \sim 150\mu\text{m}$ になるようラッピング研磨した後、Al₂O₃パウダー研磨しウェハを洗浄する。この後、n型金属Ti/AI/Ni/Auを通常の方法で蒸着して 700°C で30秒間アニーリングしてn型オーム接触電極74を形成し、p型クラッド層上にp型金属Cr/Ni/Auを蒸着して 500°C で30秒間アニーリングしてp型オーム接触電極75を形成する。

【0043】このような第9及び第10実施形態の窒化ガリウム発光ダイオード及びその製造方法によれば、ハ

15

ロゲン気相エピタキシを用いたホモエピタキシで成長させて得たn⁺型GaN基板を使用するため、n⁻型GaN基板上に薄膜を成長させる時の結晶欠陥を10⁵ cm⁻²以下に減少させて高品位の薄膜を成長させることができ、これにより高輝度且つ高出力（高効率）の発光ダイオードを製造させることができる。n型基板が基板の裏面に作られるため（従来には同一面に形成した）エッチング工程が省略されて製造工程が簡単になり、p型又はn型電極の一方さえボンディングすればよいためパッケージングが簡単になる。さらに劈開工程が容易であって歩留まり増加し、n型電極の裏面にメタル電極を蒸着してこの電極自体が反射鏡を兼ねるようにするため発光効率が増大する。

【0044】

【発明の効果】以上のように、本発明の窒化ガリウム半導体のバルク単結晶基板の製造方法によれば従来よりも低い温度及び圧力下で結晶欠陥のない1 cm²以上のサイズに製造することができる。サファイア基板を用いると、その上に成長させて形成された窒化ガリウム層との格子不整合及び熱膨張係数の差に起因するクラックを冷却法を用いてサファイア基板と窒化ガリウム層とを自然的に分離させる。又、この分離された窒化ガリウム層を基板とし、その上にホモエピタキシ法で窒化ガリウムを早い速度で成長させることにより窒化ガリウムバルク状の単結晶基板を得る場合には、製造工程が簡易で、製造工程時間が短く、再現性が良好で、さらに結晶欠陥が遙かに減少された高品質の窒化ガリウム単結晶基板を得ることができる。したがって、これらを用いた光素子の長寿命と信頼性を確保することができる。そして、青色／緑色のレーザダイオードに応用する場合に、共振器の形成を基板の結晶面に沿って劈開法で容易に実現することができ、不純物の選択性注入によって高品質のn型、p型、或いは非伝導性基板を容易に製造することができるため、基板の種類に応じる素子構造の多様化を実現することができる。そして、n型電極の裏面にメタル電極を蒸着してこの電極自体が反射鏡を兼ねることから発光

16

効率が増大される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を実現するためのHVE装置の概略断面図、

【図2】 上記装置の反応部の詳細図、

【図3】 a～fは本発明の製造工程を示す図、

【図4】 本発明の各製造工程における断面を概略的に示す図、

【図5】 従来及び本発明による窒化ガリウム単結晶基板の前面と後面の回折角に対するX線の強さを示すグラフ、

【図6】 従来及び本発明による窒化ガリウム単結晶基板の前面と後面の回折角に対するX線の強さを示すグラフ、

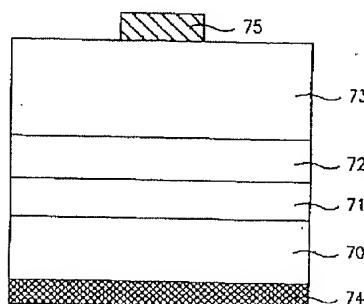
【図7】 本発明実施形態の青色レーザダイオードの断面を概略的に示す図、

【図8】 本発明実施形態の窒化ガリウム発光ダイオードの断面を概略的に示す図である。

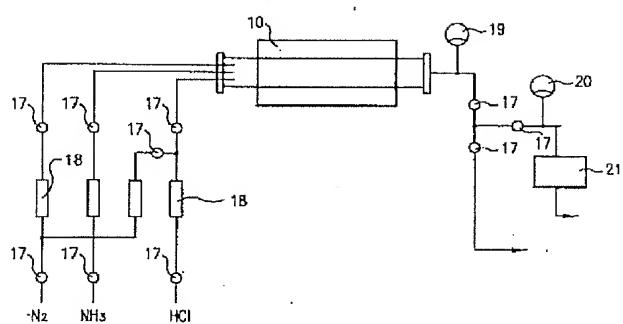
【符号の説明】

20	10	反応炉
	11	ガス供給部
	12	排気ガス処理部
	13、13'、13"	電気炉
	14	石英反応管
	15	石英ポート
	16	サセプタ
	17	ボール弁
	18	マスフローコントローラ
	19	圧力計
30	20	真空計
	21	真空ポンプ
	30、40	サファイア基板
	31、41	1次の窒化ガリウム層
	32、42	2次の窒化ガリウム層
	33	3次の窒化ガリウム層

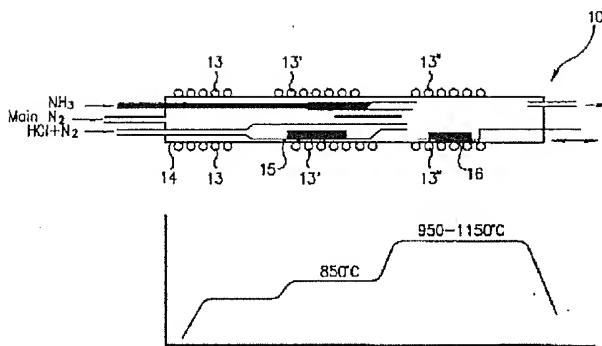
【図8】



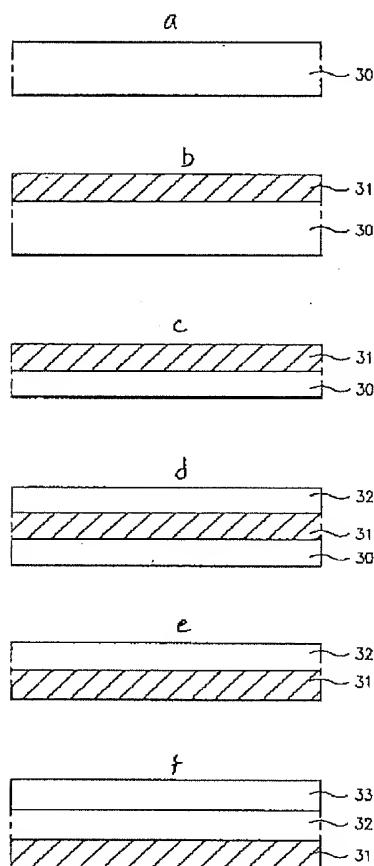
【図 1】



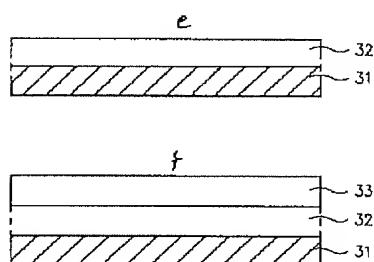
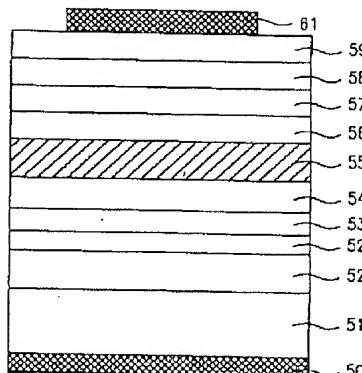
【図 2】



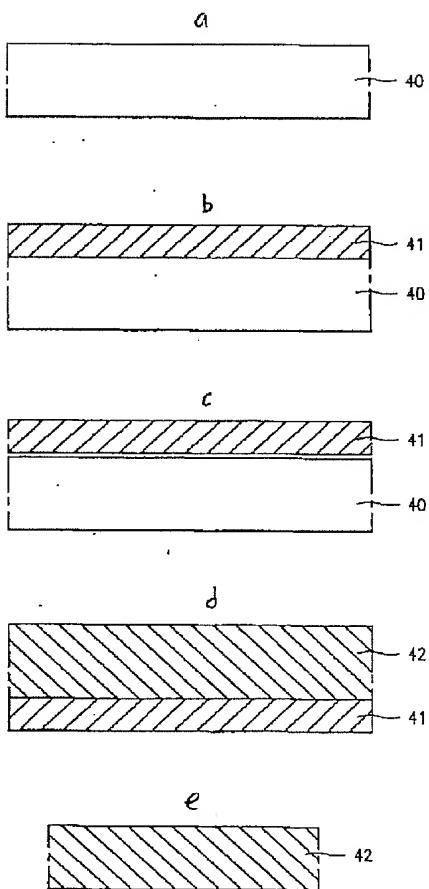
【図 3】



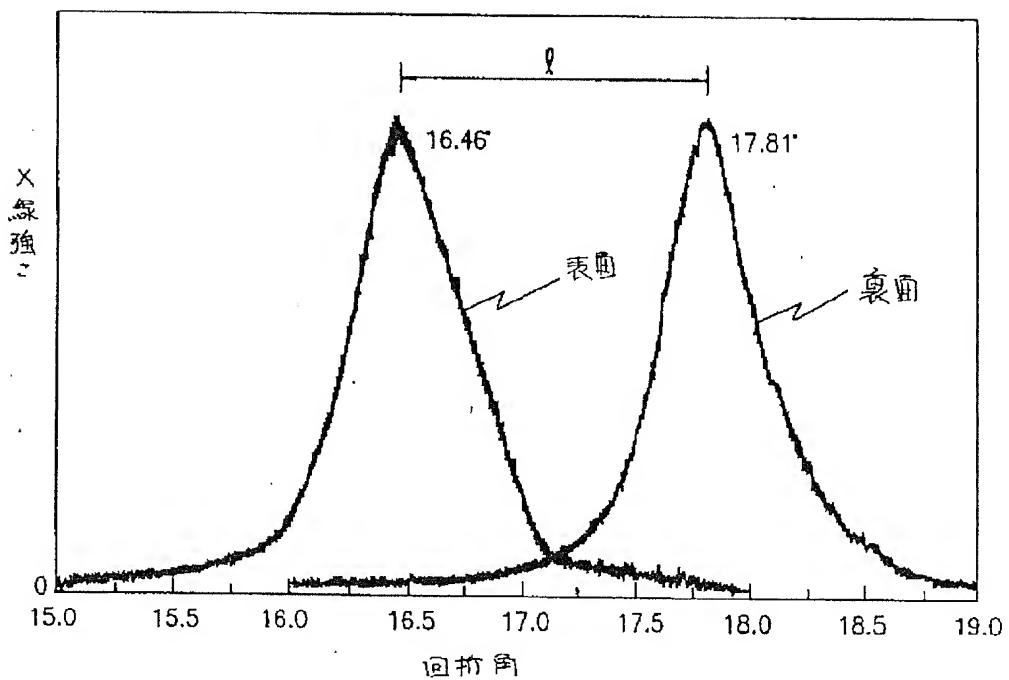
【図 7】



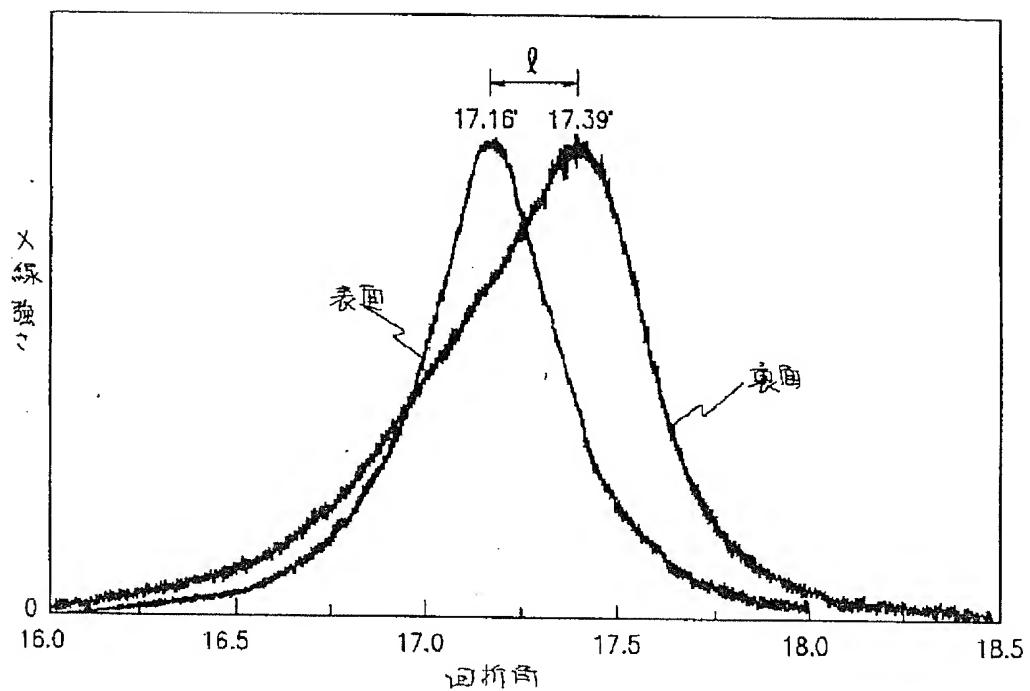
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 24550/1997
(32) 優先日 1997年6月13日
(33) 優先権主張国 韓国 (K.R.)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-001399

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.CI.

C30B 29/40
H01L 21/205
H01L 33/00

(21)Application number : 09-335580

(71)Applicant : LG ELECTRON INC

(22)Date of filing : 05.12.1997

(72)Inventor : CHAN HI HON
SHON TE KIM

(30)Priority

Priority number : 96 9661922 Priority date : 05.12.1996 Priority country : KR

96 9673518 27.12.1996

KR

96 9679263 31.12.1996

KR

97 9724550 13.06.1997

KR

KR

(54) PRODUCTION OF GALLIUM NITRIDE SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE AND GALLIUM NITRIDE DIODE PRODUCED BY USING THE SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a gallium nitride single crystal substrate having low crystal defect density and a large size sufficient for the production of an optical element in short steps.

SOLUTION: The objective mirror-polished gallium nitride substrate having a prescribed thickness is produced by pretreating an oxide substrate 30, growing gallium nitride on the oxide substrate to form a primary gallium nitride layer 31 having a definite thickness, polishing the oxide substrate having the grown primary gallium layer to remove a part of the oxide substrate, growing a secondary gallium nitride layer 32 on the primary gallium nitride layer, again polishing and removing the oxide substrate, growing a gallium nitride layer 33 having a prescribed thickness on the primary and secondary gallium nitride layers completely free from the oxide substrate and finally polishing the obtained bulk single crystal of the gallium nitride semiconductor.

